

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез неорганических красителей
на основе оксидной системы
 $\text{CoO-MgO-Al}_2\text{O}_3$
("Бесик")

Студентов 1-го курса

Жмакина В.

Кирдянкина Д.

Плачинды П.

Научные руководители:

Вертегел А.А.

Жиров А.И.

МОСКВА
2002

Оглавление

Постановка задачи	2
Литературный обзор	2
Описание практической части	3
1. СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ.	3
2. ОКСАЛАТНОЕ СООСАЖДЕНИЕ.	3
3. КАРБОНАТНОЕ СООСАЖДЕНИЕ.	3
4. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ.	4
К вопросу о методах контроля качества образцов.....	6
Рентгено-фазовый анализ полученных веществ.	7
Обсуждение результатов, изложенных в практической части.	11
Выводы	12
Литература.....	13
Приложение1 Спектр 12.5% CoO 87.5% MgO	14
Приложение2 Спектр 62.5% CoO 37.5% MgO	14
Приложение 3 Спектр CoO 50% Al ₂ O ₃ 50%	15
Приложение 4 Спектр CoO 10% Al ₂ O ₃ 90%	15
Приложение 5 Фазовые диаграммы бинарных разрезов.....	16
Приложение 6 Результаты РФА	17

Постановка задачи

В качестве задачи для десятидневного практикума нам была предложена задача получить в системе MgO-CoO-Al₂O₃ вещества, чей цвет совпадает с цветами государственного флага России (белый, синий, красный) так называемый “Бесик”. На основании анализа литературных данных мы убедились в существовании твердых растворов искомого цвета.

Литературный обзор

На основании данных, почерпнутых из [4] было установлено существование для системы MgO-CoO непрерывного ряда твердых растворов, для которых установлена линейная зависимость размера элементарной ячейки от количества кобальта в системе. На основании исследования термодинамических свойств Mg_xCo_{1-x}O было установлено положительное отклонение активностей от 1. Отрицательный знак энтропии смешения указывает на тенденцию к упорядочению в системе. Дальнейший синтез и сравнение полученных результатов с ранее опубликованными проводился на основе публикации [1] именно на основании приведенных в этой работе данных нами были проведены синтезы веществ, описанных ниже. В этой работе также было упомянуто о существовании линейной зависимости размера элементарной ячейки от количества кобальта и были проанализированы цвета получающихся оксидов.

Molverhältnis CoO : MgO	Nr.	Farbe
$\frac{12,5}{87,5} = \frac{1}{7}$	578 B	Hellrosa
$\frac{25,0}{75,0} = \frac{1}{3}$	553 C	Rosa mit Stich ins Violett
$\frac{37,5}{62,5} = \frac{3}{5}$	553 C	Rosa mit Stich ins Violett (ist nicht von CoO : MgO = 1 : 3 zu trennen)
$\frac{50,0}{50,0} = \frac{1}{1}$	568	Grauviolett
$\frac{62,5}{37,5} = \frac{5}{3}$	580	Dunkelrotviolett
$\frac{75,0}{25,0} = \frac{3}{1}$	589	Dunkelrotviolett
$\frac{87,5}{12,5} = \frac{7}{1}$	540 545	Schwarzviolett

Что касается других бинарных разрезов нашей трехкомпонентной системы, то на основании [4] наличие твердых растворов Al₂O₃ в MgAl₂O₄ при процентном содержании Al₂O₃ в системе Al₂O₃-MgO более 93% (т.н. δ_1 (a=b=7.940 c=7.800 и δ_2 a=a₀=7.945 b=2a₀=15.89 c=1.473 -фазы с модулированной шпинельной структурой), при содержании Al₂O₃ <50% образуется сугубо нестехиометрическая смесь MgO+ MgAl₂O₄. В разрезе CoO- Al₂O₃ обнаружена узкая область существования твердого раствора вблизи CoO и широкая у шпинели CoO•n Al₂O₃. На основании всего вышесказанного мы решили ограничиться синтезом следующих соединений MgAl₂O₄ из разреза Al₂O₃-MgO и CoAl₂O₄ и фазы, содержащие 10% и 1.1% CoO из разреза CoO- Al₂O₃. Также в процессе подбора литературных сведений было выяснено, что цвет оксидной системы MgO-CoO исследовались еще в позапрошлом веке Г.И. Гессом [5] и О. Кагуром [6].

Если, напр. магнезио смочить слабым раствором азотнокислого кобальта и потом прокалить, то магнезия принимает розовый цвет;

Описание практической части

В процессе работы были опробованы два принципиально различных метода синтеза:

Твердофазный синтез и соосаждение оксалатное и карбонатное.

Для успешного проведения синтеза, были первоначально заготовлены следующие прекурсоры: магнийаммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)$ и кобальтаммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2)$

1. Синтез прекурсоров.

1.1. Синтез Co прекурсора $((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2)$

Ввиду сомнения в чистоте имевшегося в наличии кобальтового шенита, было принято решение провести синтез шенитов самостоятельно. Для этого из имевшегося в наличии кристаллогидрата сульфата кобальта $(\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ был приготовлен при температуре незначительно меньше 100°C 0.034 молярный раствор сульфата кобальта, которому был добавлен в соответствии со стехиометрическим соотношением сульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. После чего раствор был подвергнут охлаждению в кристаллизаторе, и, в соответствии с тем, что растворимость кобальтаммонийного шенита падает с уменьшением температуры, был получен осадок, отфильтрованный в дальнейшем на стеклянном фильтре Шота. Выход продукта по сравнению с теоретическим, рассчитанным на основе уравнения реакции $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{ТВ})} + \text{CoSO}_{4(\text{Р-Р})} = (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_{2(\text{Р-Р})}$

составил 72%. Таким образом, из 6.00г $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 5.00г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было получено 9.95г шенита $((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (вместо теоретических 13.69г). Проверка получившегося продукта была произведена на основе визуального контроля формы кристаллов получившегося вещества.

1.2. Синтез Mg прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$

Синтез был проведен аналогично описанному в предыдущем разделе. В качестве исходных веществ были использованы кристаллогидрат сульфата магния $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ и сульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. В результате реакции 0.02 молярного раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по уравнению $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{ТВ})} + \text{MgSO}_{4(\text{Р-Р})} = (\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_{2(\text{Р-Р})}$ из 6.4г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 3.43г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было получено 6.62г шенита $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ из 9.73 теоретических, таким образом, выход составил 68%. Проверка качества данных образцов производилась методом описанном в п1.1.

2. Оксалатное соосаждение.

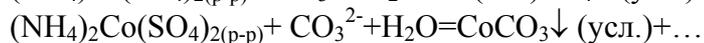
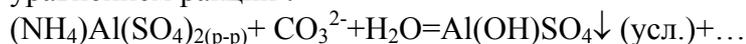
Данный метод, наряду с карбонатным соосаждением имеет целый ряд преимуществ перед твердофазным синтезом, главнейшее из которых, это отсутствие необходимости в высокотемпературном прокаливании образцов. Для получения методом оксалатного соосаждения был выбран образец, содержащий 25% CoO 75% MgO то есть отвечающий составу Mg_3CoO_4 . Суть метода состоит в следующем: Выпадение малорастворимого оксалата переменного состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, из которого при дальнейшем прокаливании улетучивается CO_2 , оставляя оксид состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$. В нашем случае $x=0.75$, а соответственно был приготовлен раствор, содержащий 1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и 0.366г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.92 ммоль), к которому был в избытке прибавлен оксалат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ массой 1г (9.43 ммоль), что составляет очевидный избыток по сравнению с получаемым согласно реакции $(1-X) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_{2(\text{Р-Р})} + X \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_{2(\text{Р-Р})} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = (1-X) \cdot \text{CoC}_2\text{O}_4 + X \cdot \text{MgC}_2\text{O}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

После выпадения осадка полученная смесь была отфильтрована на стеклянном фильтре, перетерта, и помещена в тигель для дальнейшего разложения путем прокаливании в пламени газовой горелке. После чего смесь была еще раз перетерта и прокалена на воздуходувной горелке с целью разложения оксалатов до соответствующих оксидов. В результате было получено вещество розово-фиолетового цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».

3. Карбонатное соосаждение.

Методология данного метода ничем не отличается от ранее предложенного оксалатного соосаждения, однако этот метод имеет то преимущество, что при его использовании несколько

более высоким получается практический выход продукта, что связано, по-видимому, с тем, что карбонаты имеют меньшую по сравнению с оксолатами растворимость. Методом карбонатного соосаждения был получен образец, содержащий 10% CoO 90% Al₂O₃ то есть отвечающий формуле CoAl₁₈O₁₉ Аналогично ранее описанному способу синтез проводился в согласии с уравнением реакции :

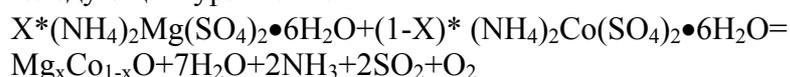


Для поведения реакции был был приготовлен раствор, содержащий 1г. (NH₄)Al(SO₄)₂•12H₂O (2.77 ммоль) и 0.366г (NH₄)₂Co(SO₄)₂•6H₂O (0.92ммоль), к которому был в избытке прибавлен карбонат аммония ((NH₄)₂CO₃) массой 1г (9.43 ммоль), что составляет очевидный избыток по сравнению с получаемым согласно реакции. После выпадения осадка полученная смесь была отфильтрована на стеклянном фильтре, перетерта, и помещена в тигель для дальнейшей прокалики на газовой горелке. После чего смесь была еще раз перетерта и прокалена на воздуходувной горелке с целью разложения карбонатов до соответствующих оксидов. В результате было получено вещество белого-голубого цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».

4. Твердофазный синтез.

Этот метод, несмотря на кажущуюся сложность обусловленную необходимостью прокалики образцов при сравнительно высоких температурах (до 1200°C), однако имеет свои преимущества, обусловленные, прежде всего тем, что в данном случае отсутствует необходимость в приготовлении растворов и последующей кристаллизацией продукта из них. Еще одним преимуществом данного метода по сравнению с соосаждением является крайне высокий практический выход продукта, обусловленный отсутствием необходимости в фильтровании маточных растворов. В качестве базовой методики, применявшейся при твердофазном синтезе был использован следующий алгоритм: тщательная гомогенизация заранее сформированной смеси, отвечающей составу получаемого соединения, прокаливание смеси в фарфоровых тиглях на газовой горелке (Т до 500°C) с целью удаления легко летучих примесей (например воды, входящей в состав кристаллогидрата), гомогенизация, прокаливание в алоундовом тигле на воздуходувной горелке (Т до 750°C) с целью разложения шенитов до соответствующих оксидов. После очередной гомогенизации вещество отжигалось в печи при температуре 900°C и времени отжига 2-4 часа, после чего еще раз отжигалось в печи при температуре 1200°C и времени отжига 3-7 часов.

1.3. Рассмотрим сначала бинарный разрез CoO-MgO трех компонентной системы CoO-MgO – Al₂O₃. Общую реакцию, протекающую в процессе твердофазного синтеза можно описать следующим уравнением:



Методом твердофазного синтеза были получены соединения следующего состава:

1.3.1. Co₇MgO₈ (87.5% CoO 12.5% MgO) Для синтеза было взято 1г. (NH₄)₂Mg(SO₄)₂•6H₂O (2.77 ммоль) и 0.366г (NH₄)₂Co(SO₄)₂•6H₂O (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено ззг. Co₃MgO₄. В результате было получено вещество темно-фиолетового цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».

1.3.2. Co₃MgO₄ (75% CoO 25% MgO) Для синтеза было взято 1г. (NH₄)₂Mg(SO₄)₂•6H₂O (2.77 ммоль) и 0.366г (NH₄)₂Co(SO₄)₂•6H₂O (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено ззг. Co₃MgO₄. В результате было получено вещество темно-красновато-фиолетового цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».

1.3.3. Co₅Mg₃O₈ (62.6% CoO 37.5% MgO) Для синтеза было взято 1г. (NH₄)₂Mg(SO₄)₂•6H₂O (2.77 ммоль) и 0.366г (NH₄)₂Co(SO₄)₂•6H₂O (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено г Co₅Mg₃O₈. В результате было получено вещество темно-красного цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».

- 1.3.4. CoMgO_2 (50% CoO 50% MgO) Для синтеза было взято 1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и 0.366г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено згг. CoMgO_2 . В результате было получено вещество темно розово-фиолетового цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».
- 1.3.5. $\text{Co}_3\text{Mg}_5\text{O}_8$ (37.5% CoO 62.5% MgO) Для синтеза было взято 1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и 0.366г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено згг. $\text{Co}_3\text{Mg}_5\text{O}_8$. В результате было получено вещество розово-фиолетового цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».
- 1.3.6. CoMg_7O_8 (12.5% CoO 87.5% MgO) Для синтеза было взято 1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и 0.366г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено г CoMg_7O_8 . В результате было получено вещество розового цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».
- 1.3.7. Также был проведен синтез образцов с процентным содержанием оксида кобальта 7%, 5.4%, 3%, 1.8%. Однако в силу своих незначительно выраженных цветовых (цвет меняется от розового до бледно-розового) характеристик и невозможности провести контроль образцов на порошковом дифрактометре (отличие от спектра MgO находится в пределах погрешности дифрактометра), данные образцы не рассматриваются в разделе «обсуждение результатов».
- 1.4. Рассмотрим теперь бинарный разрез $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ трех компонентной системы $\text{CoO-MgO-Al}_2\text{O}_3$. Общую реакцию, протекающую в процессе твердофазного синтеза можно описать следующей схемой: $2X \cdot \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + (1-X) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{2x}\text{Co}_{1-x}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ Методом твердофазного синтеза были получены соединения следующего состава:
- 1.4.1. CoAl_2O_4 (50% CoO 50% Al_2O_3) Для синтеза было взято 1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и 0.366г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено г CoMg_7O_8 . В результате было получено вещество насыщенно-синего цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».
- 1.4.2. Также были получены вещества, содержащие 10% и 1.1% CoO, однако, по-видимому, они представляют собой механическую смесь ранее описанной фазы и Al_2O_3 , а потому интереса не представляют
- 1.5. Завершая рассмотрение бинарных разрезов необходимо отметить синтез фазы MgAl_2O_4 (50% Al_2O_3 50% MgO) Для синтеза было взято 1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и 0.366г $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.92ммоль) по итогам описанной выше процедуры было получено згг. MgAl_2O_4 . В результате было получено вещество белого цвета. Подробнее о нем в разделе «обсуждение результатов».
- 1.6. Также нами было получена фазы, отвечающие составу $\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.45}\text{Al}_{0.45}\text{O}$

К вопросу о методах контроля качества образцов.

Для контроля качества полученных шенитов был использован метод визуального контроля формы и чистоты кристаллов полученного вещества. Из прилагаемых иллюстраций можно видеть, что кристаллы как кобальтового, так и магниевого шенита имеют правильную форму сплюсненной косоугольной шестигранной призмы со слегка сглаженными краями, что обусловлено, по-видимому, частичным растворением кристаллов во время наблюдения их под микроскопом.

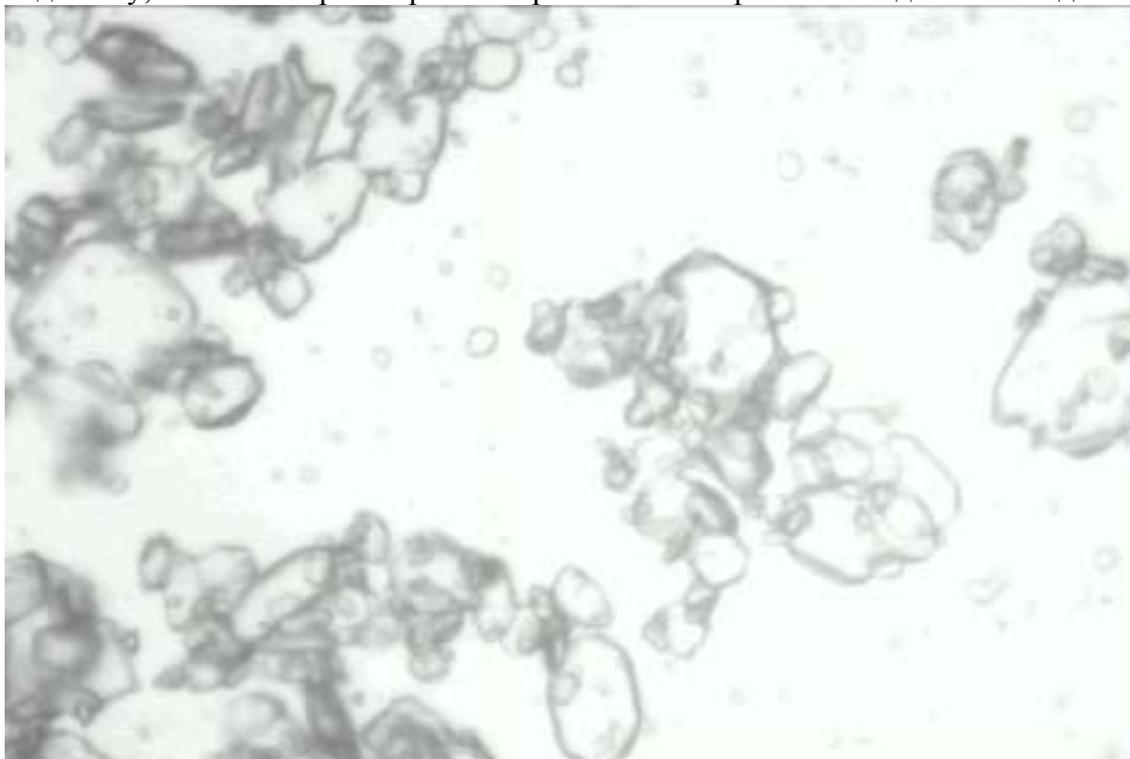


рис. 1 (кристаллы кобальт аммонийного шенита)



рис. 2 (кристаллы магний аммонийного шенита)

Рентгено-фазовый анализ полученных веществ.

В качестве основного (и единственного доступного) способа определения как фазового состава, так и структурных параметров полученных веществ являлся РФА, выполненный на дифрактометре STOE (Cu K α 1 λ =1.541Å Co K α 1 λ =1.789Å). Данные обрабатывались программой WinXrow ver1.04. В число необходимых для идентификации параметров были внесены d, 2 Θ , h k l, int, абсолютная погрешность (d(obs)-d(calc)), тип ячейки, размер ячейки, группа симметрии (если возможно), ну и, разумеется, согласие с данными, описанными в литературе, полученные результаты прилагаются. Вещества состава Al_{0,9}Co_{0,1}O CoAl₂O₄, Co_{0,07}Mg_{0,93}O и CoMg₇O₈ Co₅Mg₃O₈ были сданы на спектральный анализ, полученные результаты прилагаются.

[1] были получены (для системы MgO-CoO) соединения следующего состава.

# п/п	Co _x Mg _{1-x} O 100*X=	Размер элементарной ячейки(Å)	Цвет	Имя файла STOE
1	12,5	4,220	Светло-розовый	CZh8
2	25,0	4,224	Розовый с примесью фиолетового	CZh6
3	37,5	4,230	Розовый с примесью фиолетового, но отличный от описанного ранее	CZh5
4	50,0	4,232	Серо-фиолетовый	CZh1
5	62,5	4,248	Красно-фиолетовый	CZh4
6	75,0	4,250	Темно-красно-фиолетовый	CZh2
7	87,5	4,254	Черно-фиолетовый	CZh7

В данную таблицу не вынесены вещества с процентным содержанием CoO <10% во-первых в силу слабовыраженной цветовой изменчивости, во-вторых в силу того, что отличие значений размеров элементарной ячейки от размеров ячейки MgO находятся вне пределов разрешающей способности дифрактометра (равной 0.3°).

Теперь о каждом из веществ более подробно

1. CoMg₇O₈ (номер по базе PCPDF 03-0985)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 1. CoO 12,5%, MgO 87,5%

J	A	A _{korр.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	a
ss	45,5	42,8	0,41580	0,1729	0,0432	(200) β	4,215
sst	50,2	47,5	45818	2099	0525	(200)	4,222
s	65,4	62,7	58779	3455	0432	(220) β	4,211
sst	73,3	70,6	64985	4223	0525	(220)	4,209
sst	88,7	86,6	75893	5759	0523	(311)	4,227
sst	94,0	91,3	79250	6281	0522	(222)	4,227
sst	118,2	115,5	91573	8385	0524	(400)	4,225
st	121,2	118,5	92738	8600	0430	(420) β	4,224

Mittelwert: a = 4,220.

Практические данные, полученные нами

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.2284(12)

Cell_Volume: 75.60(4)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.775	1	1	1	36.785	-0.0105	7.7	2.4420	2.4413
2	42.699	2	0	0	42.734	-0.0351	100.0	2.1159	2.1142
3	62.091	2	2	0	62.029	0.0618	52.7	1.4936	1.4950
4	74.335	3	1	1	74.341	-0.0064	10.8	1.2750	1.2749
5	78.238	2	2	2	78.256	-0.0184	15.0	1.2209	1.2206

Указанный образец был исследован на зависимость поглощения от длины волны облучаемого света. Результаты анализа показали, как и следовало ожидать из данных наших предшественников, что образцы имеют ярко выраженную светло-розовую окраску.

2. CoMg₃O₄ (номер по базе PCPDF 03-0978)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 2. CoO 25,0%, MgO 75,0%.

<i>J</i>	<i>A</i>	<i>A</i> _{korр.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
sst	50,1	47,5	0,45818	0,2099	0,0525	(200)	4,222
sst	72,8	70,2	0,64679	0,4184	0,0523	(220)	4,229
sst	88,0	86,0	0,75893	0,5759	0,0523	(311)	4,226
sst	94,0	91,4	0,79303	0,6289	0,0524	(222)	4,224
sst	118,3	115,7	0,91650	0,8400	0,0525	(400)	4,221
st	121,1	118,5	0,92738	0,8600	0,0430	(420) _β	4,224

Mittelwert: *a* = 4,224.

Практические данные, полученные нами

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.22396(21)

Cell_Volume: 75.363(6)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	42.785	2	0	0	42.782	0.0030	<u>100.0</u>	2.1118	2.1120
2	62.106	2	2	0	62.102	0.0035	<u>99.8</u>	1.4933	1.4934
3	78.351	2	2	2	78.355	-0.0040	<u>99.0</u>	1.2194	1.2194

Цвет, как и было обещано [1], этого образца розовый с легкой примесью фиолетового.

3. Co₃Mg₅O₈ (номер по базе PCPDF 03-0977)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 3. CoO 37,5%, MgO 62,5%.

<i>J</i>	<i>A</i>	<i>A</i> _{korр.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
sst	50,7	47,4	0,45725	0,2091	0,0522	(200)	4,231
sst	73,7	70,4	0,64839	0,4204	0,0626	(220)	4,210
sst	89,1	86,8	0,75768	0,6741	0,0622	(311)	4,234
sst	94,4	91,1	0,79122	0,6260	0,0522	(222)	4,235
sst	118,4	115,1	0,91411	0,8356	0,0522	(400)	4,233
st	121,4	118,1	0,92587	0,8573	0,0428	(420) _β	4,231

Mittelwert: *a* = 4,230.

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.23834(22)

Cell_Volume: 76.135(7)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.694	1	1	1	36.697	-0.0023	48.7	2.4472	2.4470
2	42.631	2	0	0	42.630	0.0018	100.0	2.1191	2.1192
3	61.870	2	2	0	61.869	0.0018	68.8	1.4984	1.4985
4	74.138	3	1	1	74.139	-0.0005	44.3	1.2779	1.2779
5	78.038	2	2	2	78.039	-0.0008	47.0	1.2235	1.2235

Цвет этого вещества вполне согласуется с ожидаемым: розовый с еще более заметной примесью фиолетового.

4. CoMgO₂ (номер по базе PCPDF -нет такого образца)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 4. CoO 50,0%, MgO 50,0%.

<i>J</i>	<i>A</i>	<i>A</i> _{кorr.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
s	45,6	42,7	0,41485	0,1721	0,0430	(200) <i>β</i>	4,224
sst	50,4	47,5	45818	2099	0525	(200)	4,222
s	65,5	62,6	58694	3445	0430	(220) <i>β</i>	4,223
sst	73,0	70,1	64599	4173	0522	(220)	4,235
ss	88,5	86,6	75631	5720	0520	(311)	4,241
sst	94,0	91,1	79122	6260	0522	(222)	4,234
sst	117,6	114,7	91248	8327	0520	(400)	4,240
st	120,6	117,7	92435	8644	0427	(420) <i>β</i>	4,238

Mittelwert: a = 4,232.

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.2325(6)

Cell_Volume: 75.822(20)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.749	1	1	1	36.749	0.0000	48.7	2.4436	2.4436
2	42.687	2	0	0	42.691	-0.0041	100.0	2.1165	2.1163
3	61.972	2	2	0	61.963	0.0089	68.8	1.4962	1.4964
4	74.255	3	1	1	74.258	-0.0030	44.3	1.2762	1.2762
5	78.165	2	2	2	78.167	-0.0019	47.0	1.2218	1.2218

Цвет, как и было обещано [1], этого образца серый, обещанной примеси фиолетового замечено не было.

5. Co₅Mg₃O₈ (номер по базе PCPDF 03-0973)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 5. CoO 62,5% MgO 37,5%.

<i>J</i>	<i>A</i>	<i>A</i> _{кorr.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
ss	39,2	36,5	0,36765	0,1279	0,0426	(111) <i>β</i>	4,246
ss	43,3	40,6	0.39571	0.1666	0.0622	(111)	4.234
s	46,0	42,3	0.41120	0.1691	0.0423	(200) <i>β</i>	4.202
sst	60,0	47,3	0.45632	0.2082	0.0620	(200)	4.239
s	64,8	62,1	0.68283	0.3397	0.0429	(220) <i>β</i>	4.253
sst	72,6	69,9	0.64462	0.4154	0.0519	(220)	4.244
s	77,8	75,1	0.68340	0.4670	0.0424	(311) <i>β</i>	4.253
sst	82,2	79,5	0.71496	0.5112	0.0426	(222) <i>β</i>	4.240
sst	93,4	90,7	0.78876	0.6222	0.0519	(222)	4.248
sst	116,3	113,6	0.90792	0.8243	0.0515	(400)	4.261
st	119,8	117,1	0,92207	0,8503	0,0425	(420) <i>β</i>	4,240

Mittelwert: a = 4,248.

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.2556(7)

Cell_Volume: 77.067(22)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.538	1	1	1	36.543	-0.0048	48.5	2.4573	2.4569
2	42.453	2	0	0	42.449	0.0044	100.0	2.1276	2.1278
3	61.593	2	2	0	61.591	0.0022	68.9	1.5045	1.5046
4	77.662	2	2	2	77.664	-0.0018	47.1	1.2285	1.2285

Цвет данного образца наиболее близко отвечает поставленной задаче(является самым красным из всех полученных нами). Спектр данного вещества показывает наиболее значительное поглощение в синей области, чем и обусловлен его насыщенно красный цвет.

6. Co_3MgO_4 (номер по базе PCPDF 03-0972)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 6. CoO 75% MgO 25%.

<i>J</i>	<i>A</i>	<i>A</i> _{кorr.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
ss	43,5	40,5	0,39474	0,1558	0,0519	(111)	4,244
ss	50.2	47.2	45554	2075	0519	(200)	4.240
s	73.0	70.0	64532	4164	0520	(220)	4.239
sst	77.9	74.9	68200	4651	0423	(311) β	4.261
s	82.3	79.3	71362	5092	0424	(222) β	4.252
sst	88.3	85.3	75437	5691	0517	(311)	4.252
s	93.4	90.4	78694	6192	0516	(222)	4.257
sst	117,8	114,8	91291	8334	0521	(400)	4.238
sst	120,0	117,0	92166	8495	0424	(420) β	4.250

Mittelwert: a = 4,250.

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.2581(4)

Cell_Volume: 77.206(12)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.522	1	1	1	36.520	0.0018	48.7	2.4583	2.4584
2	42.420	2	0	0	42.422	-0.0020	100.0	2.1292	2.1291
3	61.551	2	2	0	61.550	0.0011	69.0	1.5054	1.5055
4	73.733	3	1	1	73.737	-0.0044	44.3	1.2839	1.2839
5	77.612	2	2	2	77.608	0.0035	47.0	1.2292	1.2292

Цвет этого образца практически черный, без какой бы то ни было заметной примеси фиолетового.

7. Co_7MgO_8 (номер по базе PCPDF 03-1151)

Теоретические данные, описанные [1]

Tabelle 7. CoO 87,5%, MgO 12,5%.

<i>J</i>	<i>A</i>	<i>A</i> _{кorr.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
ss	39,2	36,5	0,35755	0,1279	0,0426	(111)β	4,245
ss	43.1	40.4	39378	1551	0517	(111)	4.254
s	49.8	47.1	45461	2067	0517	(200)	4.255
sst	64.9	62.2	58368	3407	0426	(220) β	4.247
s	72.6	69.9	64452	4154	0519	(220)	4.244
sst	77.8	75.1	68340	4670	0425	(311) β	4.253
s	81.8	79.1	71215	5072	0423	(222) β	4.263
sst	88.0	85.3	75437	5691	0519	(311)	4.252
sst	93.1	90.4	78694	0192	0516	(222)	4.257
sst	98.8	96.1	82085	6738	0421	(400) β	4.270
st	110,2	113,5	90748	8236	0515	(400)	4,263
st	119,7	117,0	92166	8495	0425	(420)0	4,250

Mittelwert: a = 4,254.

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.256(23)

Cell_Volume: 77.1(7)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.398	1	1	1	36.539	-0.1411	48.7	2.4664	2.4572
2	42.457	2	0	0	42.444	0.0127	100.0	2.1274	2.1280
3	61.894	2	2	0	61.584	0.3097	69.0	1.4979	1.5047
4	73.715	3	1	1	73.781	-0.0657	44.3	1.2842	1.2832

5 77.540 2 2 2 77.655 -0.1150 46.9 1.2301 1.2286

Цвет этого образца абсолютно черный

8. CoAl_2O_4 (номер по базе RCPDF 10-0458) CZh3, спектр

Refined cell parameters :

Cell_A : 8.104001(8)

Cell_Volume: 532.2289(9)

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.952	1	1	1	18.952	0.0000	8.0	4.6788	4.6788
2	31.191	2	2	0	31.191	-0.0003	65.0	2.8652	2.8652
3	36.752	3	1	1	36.752	0.0001	100.0	2.4434	2.4434
4	38.449	2	2	2	38.449	0.0002	2.0	2.3394	2.3394
5	44.693	4	0	0	44.693	0.0000	14.0	2.0260	2.0260
6	48.953	3	3	1	48.953	-0.0001	4.0	1.8592	1.8592
7	55.505	4	2	2	55.505	-0.0004	13.0	1.6542	1.6542
8	59.195	5	1	1	59.195	0.0001	27.0	1.5596	1.5596
9	65.054	4	4	0	65.054	0.0005	33.0	1.4326	1.4326
10	68.435	5	3	1	68.435	0.0004	1.0	1.3698	1.3698
11	73.906	6	2	0	73.906	0.0000	4.0	1.2814	1.2814
12	77.114	5	3	3	77.114	-0.0004	5.0	1.2359	1.2358
13	78.174	6	2	2	78.174	-0.0003	1.0	1.2217	1.2217
14	82.377	4	4	4	82.377	0.0001	1.0	1.1697	1.1697
15	85.501	7	1	1	85.501	0.0004	1.0	1.1348	1.1348

Спектр данного вещества показывает наиболее значительное поглощение в красной области, чем и обусловлен его насыщенно синий цвет.

9. 10% CoO 90% Al_2O_3

Для данного образца возможна только констатация того, что оно обладает прекрасным голубым цветом. По-видимому, получен твердый раствор, отвечающий составу $\text{CoAl}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$

10. MgAl_2O_4 (номер по базе RCPDF 21-1152)

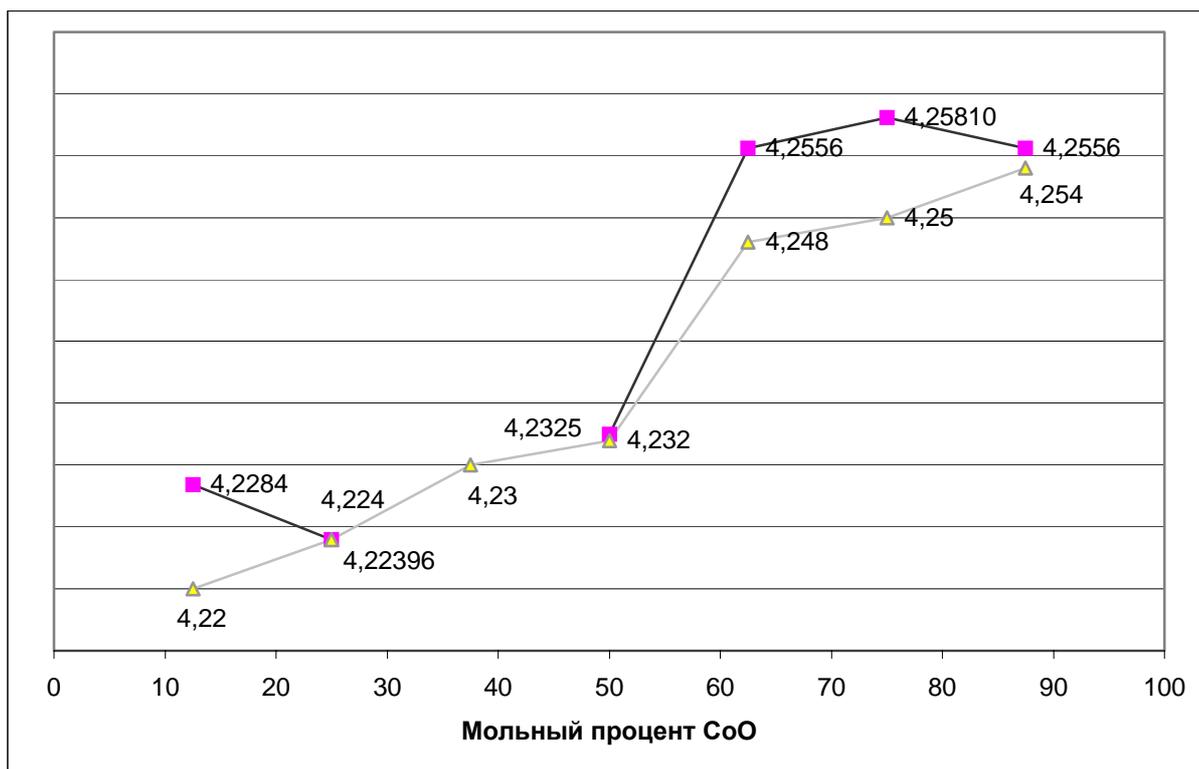
Для данного образца возможна только констатация того, что оно обладает белым цветом.

Таким образом, данные РФА показали, что получены практически монофазные образцы. Отсутствие некоторых линий, по-видимому, связано с различием методов анализа (нами использовался порошковый диффрактометр, а [1] - камера Дебая)

Обсуждение результатов, изложенных в практической части.

На основании полученных данных была построена следующая таблица, где отложена зависимость параметра решетки (все полученные нами вещества обладают кубической гранецентрированной решеткой, что видно из того, что попарная сумма hkl четна) от мольного процента CoO.

% CoO	а практическое	а теоретическое	Верхняя линия - значения полученные нами, нижняя линия - значения, полученные [1]. Как видно, теоретические точки практически ложатся на прямую, в то время, как наши – нет. Однако для наших результатов наблюдается та же качественная зависимость (особенно интересен скачок в районе 62,5%)
12,5	4,2284	4,220	
25	4,2239	4,224	
37,5	4,2383	4,230	
50	4,2325	4,232	
62,5	4,2556	4,248	
75	4,2581	4,250	
87,5	4,2556	4,254	



Выводы и рекомендации

В результате проведенной работы нами были получены вещества, отвечающие поставленной задаче. Доказано, что полученные вещества являются практически монофазными. Проведен анализ зависимости размера элементарной ячейки от состава соединения. На основании теории кристаллического поля объяснен спектр отражения полученных веществ. В качестве рекомендаций мы хотели бы предложить синтезировать фазы, нами в силу различных причин не полученные, но представляющие, вероятно, значительный интерес. Это Co_2AlO_4 (J. Solid State Chem., 52, 187 (1984)), Co_2MgO_4 (Z. Anorg. Chem., 182, 255 (1929)) и провести синтез фазы $X*\text{CoAl}_2\text{O}_4 + (1-X)*\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ($X=0.25 \dots 0.5$), которая, вероятно, имеет зеленый цвет. Также в литературе описаны соединения $(\text{Mg}_{0.19}\text{Co}_{0.81})(\text{Mg}_{0.68}\text{Co}_{1.32})\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{0.20}\text{Co}_{0.80})(\text{Mg}_{0.73}\text{Co}_{1.27})\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{0.22}\text{Co}_{0.78})(\text{Mg}_{0.46}\text{Co}_{1.54})\text{O}_4$ и $(\text{Mg}_{0.23}\text{Co}_{0.77})(\text{Mg}_{0.35}\text{Co}_{1.65})\text{O}_4$ (J. Phys.; Condens. Matter, 4, 1543 (1992)). И дополнить результаты, полученные на основе теории кристаллического поля, результатами применения к описанной системе гипотезы Яна-Теллера.

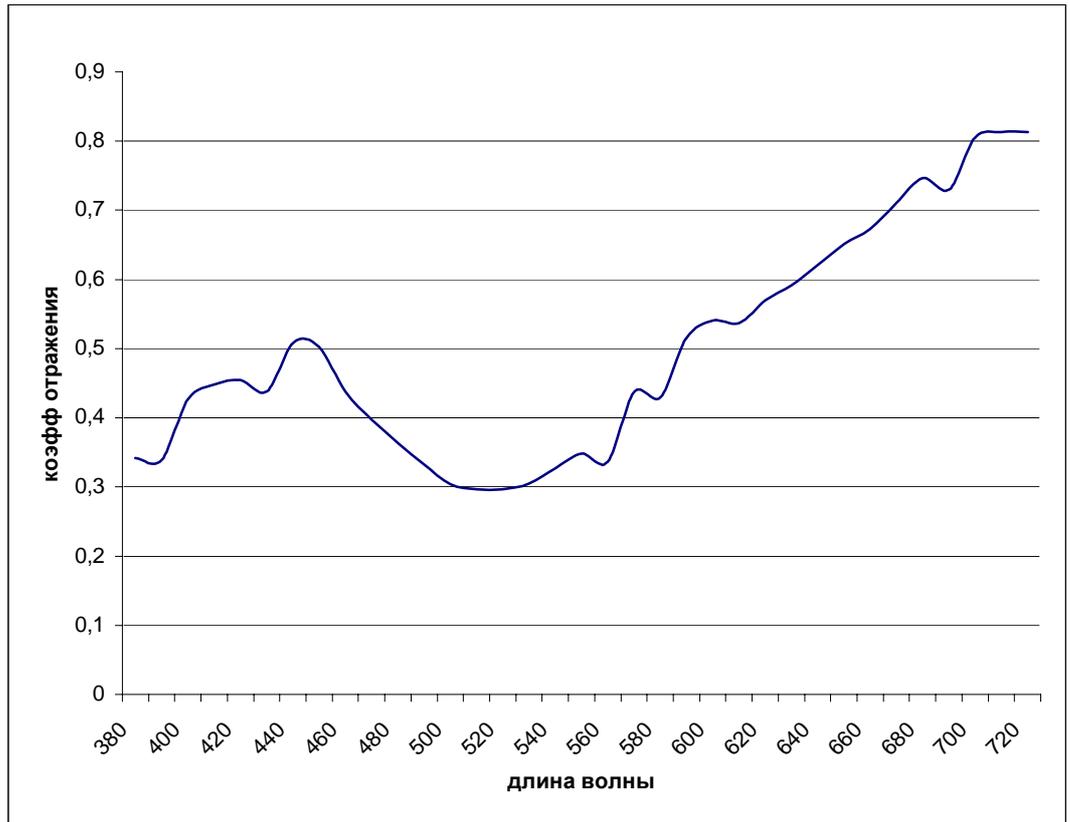
P.S. Потрачено $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6г.
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 8г.
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6г.
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 6г.
 Отдано $(\text{NH}_4)_2 \text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8г.

Литература

1. Holgersson Karlsson. Zeitschrift fur Anorganische und Allgeneine Chemie, 182,255 (1929)
2. J. Phys.; Condens. Matter, 4, 1543 (1992)
3. J. Solid State Chem., 52, 187 (1984)
4. “Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник.” Вып. 5. Двойные системы. “Наука”, Ленинград, 1985, Часть1, стр.123, 157, Часть2 стр. 75.
5. Г. И. Гесс. “Основания чистой химии”, СП-б, 1840, стр. 256
6. О. Кагур “Курсъ элементарной общей химии”, “Общественная польза”, СП-б, 1863, стр. 407
7. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон “Современная неорганическая химия”, “Мир”, Москва, 1969, т. 3, стр. 50-77, 278-292,
8. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. “Неорганическая химия”, “Химия”, Москва, 2001, стр. 390-442

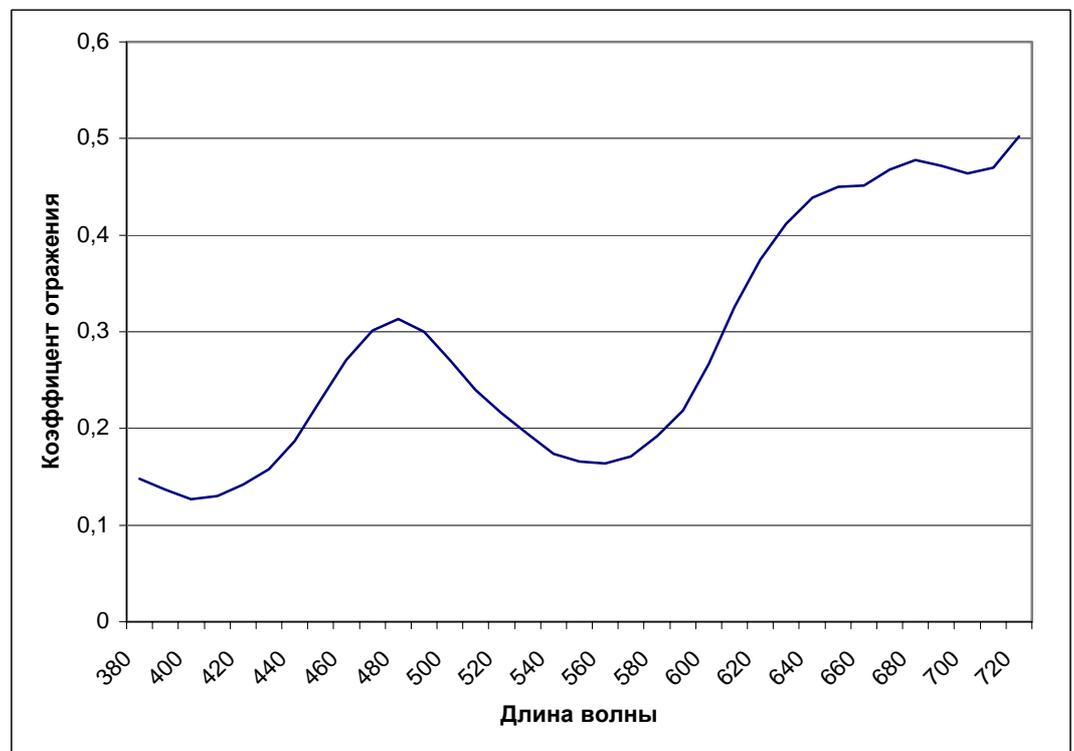
Приложение1 Спектр 12.5% CoO 87.5% MgO

380	0,342
390	0,339
400	0,427
410	0,448
420	0,455
430	0,438
440	0,508
450	0,503
460	0,438
470	0,397
480	0,363
490	0,333
500	0,304
510	0,297
520	0,297
530	0,305
540	0,327
550	0,348
560	0,336
570	0,437
580	0,43
590	0,515
600	0,541
610	0,537
620	0,57
630	0,591
640	0,621
650	0,651
660	0,673
670	0,711
680	0,747
690	0,73
700	0,805
710	0,813
720	0,813

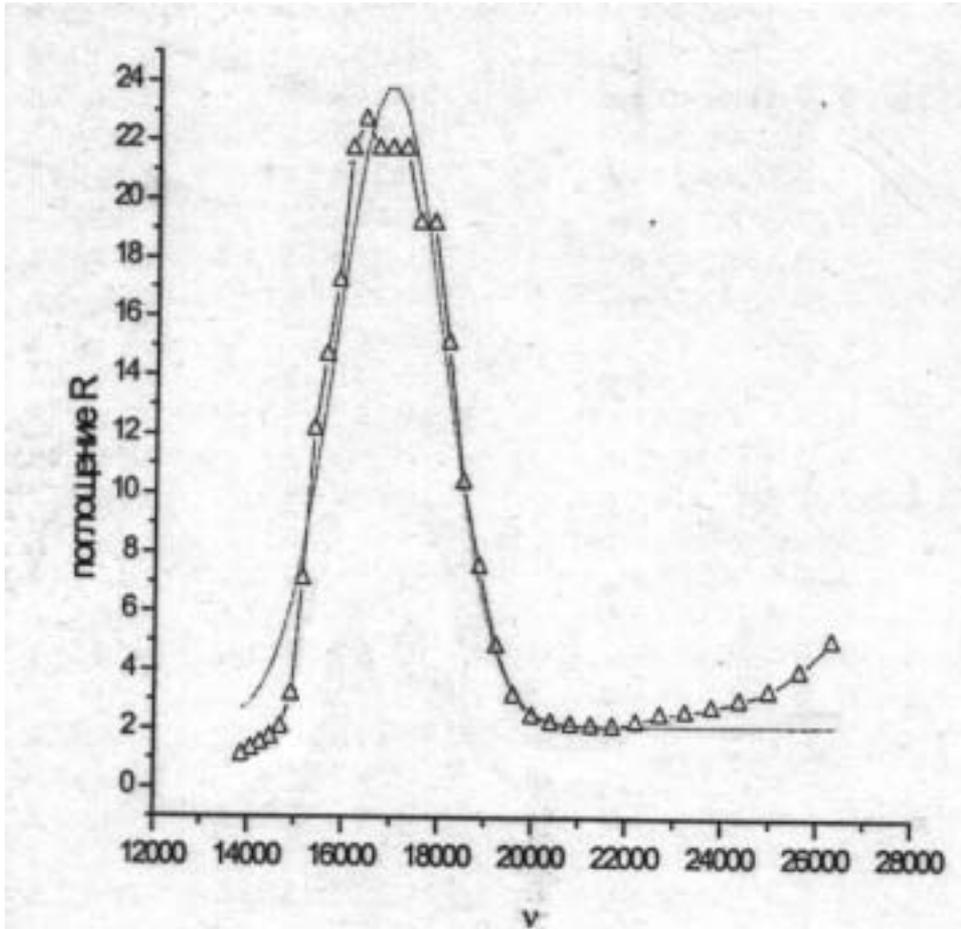


Приложение2 Спектр 62.5% CoO 37.5% MgO

380	0,148
398	0,137
400	0,127
410	0,13
420	0,142
430	0,158
440	0,187
450	0,229
460	0,271
470	0,301
480	0,313
490	0,300
500	0,271
510	0,24
520	0,216
530	0,194
540	0,174
550	0,166
560	0,164
570	0,171
580	0,192
590	0,219
600	0,267
610	0,326
620	0,375
630	0,412
640	0,439
650	0,45
660	0,451
670	0,468
680	0,478
690	0,471
700	0,464
710	0,47
720	0,502

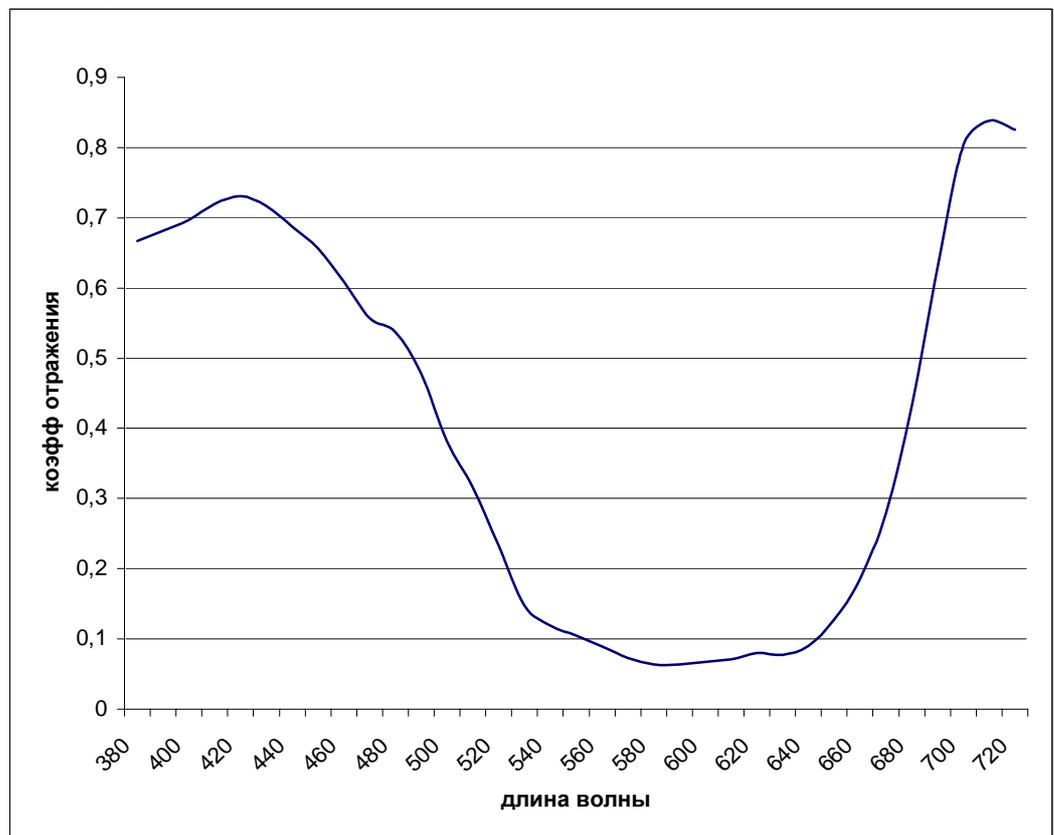


Приложение 3 Спектр CoO 50% Al₂O₃ 50%



Приложение 4 Спектр CoO 10% Al₂O₃ 90%

380	0,667
390	0,682
400	0,697
410	0,72
420	0,731
430	0,717
440	0,687
450	0,656
460	0,609
470	0,557
480	0,537
490	0,478
500	0,381
510	0,316
520	0,233
530	0,147
540	0,119
550	0,105
560	0,089
570	0,073
580	0,064
590	0,064
600	0,067
610	0,071
620	0,08
630	0,077
640	0,09
650	0,127
660	0,185
670	0,28
680	0,433
690	0,631
700	0,804
710	0,838
720	0,825



Приложение 5 Фазовые диаграммы соответствующих бинарных разрезов

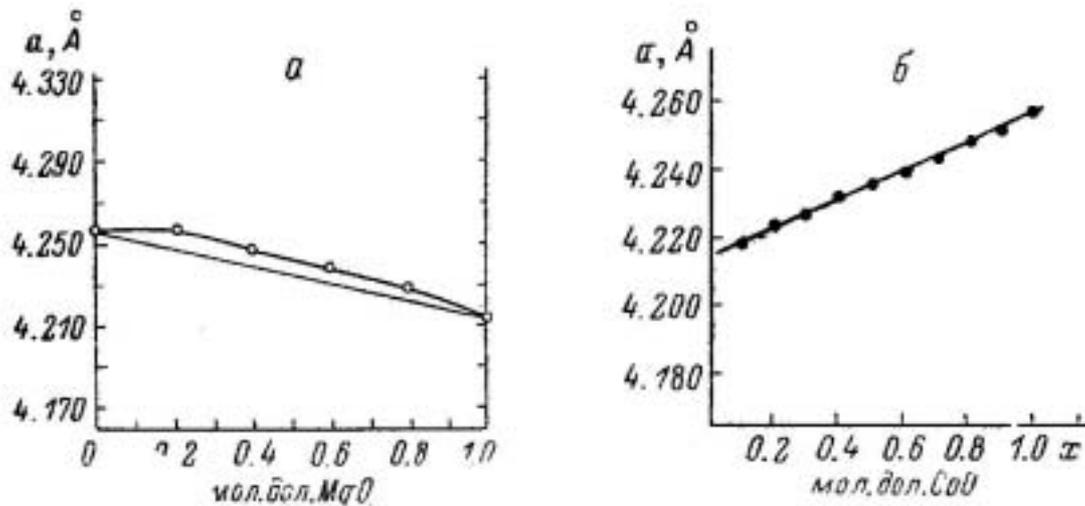


Рис. 10. Изменение параметра решетки от состава твердого раствора в системе MgO—CoO.

а — по данным [2]; б — по данным [4].

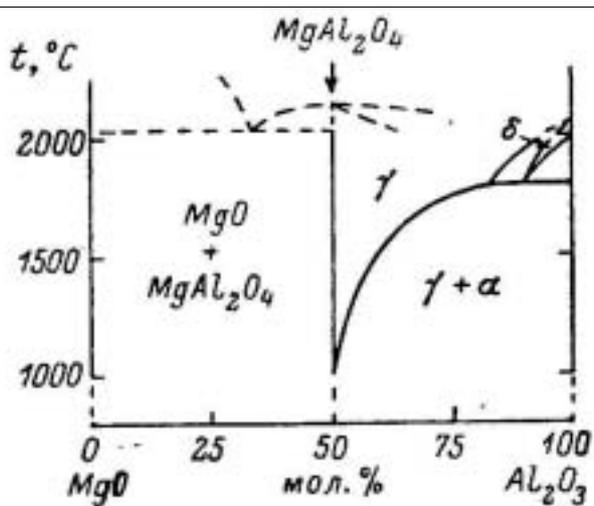


Рис. 73. Диаграмма состояния системы MgO—Al₂O₃ по [5].

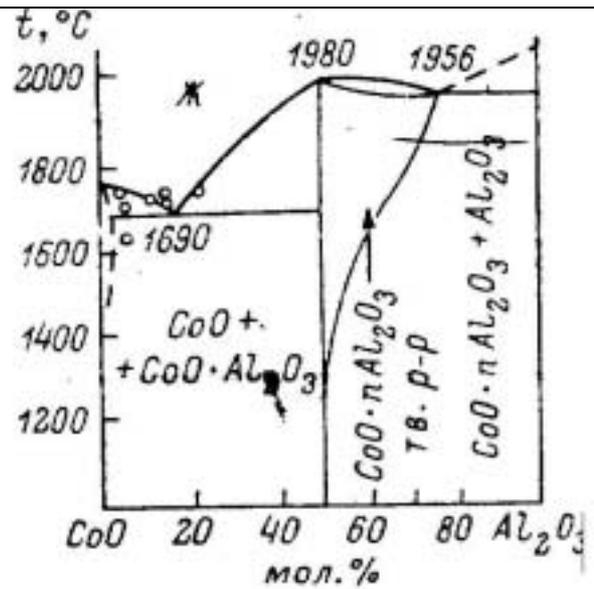


Рис. 98. Диаграмма состояния системы CoO·Al₂O₃ по [1].

Приложение 6 Результаты РФА

CoO 12,5%, MgO 87,5%.

Refined cell parameters : Cell_A : 4.2284(12) Cell_Volume: 75.60(4)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.775	1	1	1	36.785	-0.0105	7.7	2.4420	2.4413
2	42.699	2	0	0	42.734	-0.0351	100.0	2.1159	2.1142
3	62.091	2	2	0	62.029	0.0618	52.7	1.4936	1.4950
4	74.335	3	1	1	74.341	-0.0064	10.8	1.2750	1.2749
5	78.238	2	2	2	78.256	-0.0184	15.0	1.2209	1.2206

CoO 25,0%, MgO 75,0%.

Refined cell parameters : Cell_A : 4.22396(21) Cell_Volume: 75.363(6)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	42.785	2	0	0	42.782	0.0030	100.0	2.1118	2.1120
2	62.106	2	2	0	62.102	0.0035	99.8	1.4933	1.4934
3	78.351	2	2	2	78.355	-0.0040	99.0	1.2194	1.2194

CoO 37,5%, MgO 62,5%.

Refined cell parameters : Cell_A : 4.23834(22) Cell_Volume: 76.135(7)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.694	1	1	1	36.697	-0.0023	48.7	2.4472	2.4470
2	42.631	2	0	0	42.630	0.0018	100.0	2.1191	2.1192
3	61.870	2	2	0	61.869	0.0018	68.8	1.4984	1.4985
4	74.138	3	1	1	74.139	-0.0005	44.3	1.2779	1.2779
5	78.038	2	2	2	78.039	-0.0008	47.0	1.2235	1.2235

CoO 50,0%, MgO 50,0%.

Refined cell parameters : Cell_A : 4.2325(6) Cell_Volume: 75.822(20)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.749	1	1	1	36.749	0.0000	48.7	2.4436	2.4436
2	42.687	2	0	0	42.691	-0.0041	100.0	2.1165	2.1163
3	61.972	2	2	0	61.963	0.0089	68.8	1.4962	1.4964
4	74.255	3	1	1	74.258	-0.0030	44.3	1.2762	1.2762
5	78.165	2	2	2	78.167	-0.0019	47.0	1.2218	1.2218

CoO 62,5%, MgO 37,5%.

Refined cell parameters : Cell_A : 4.2556(7) Cell_Volume: 77.067(22)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.538	1	1	1	36.543	-0.0048	48.5	2.4573	2.4569
2	42.453	2	0	0	42.449	0.0044	100.0	2.1276	2.1278
3	61.593	2	2	0	61.591	0.0022	68.9	1.5045	1.5046
4	77.662	2	2	2	77.664	-0.0018	47.1	1.2285	1.2285

CoO 75%, MgO 25%.

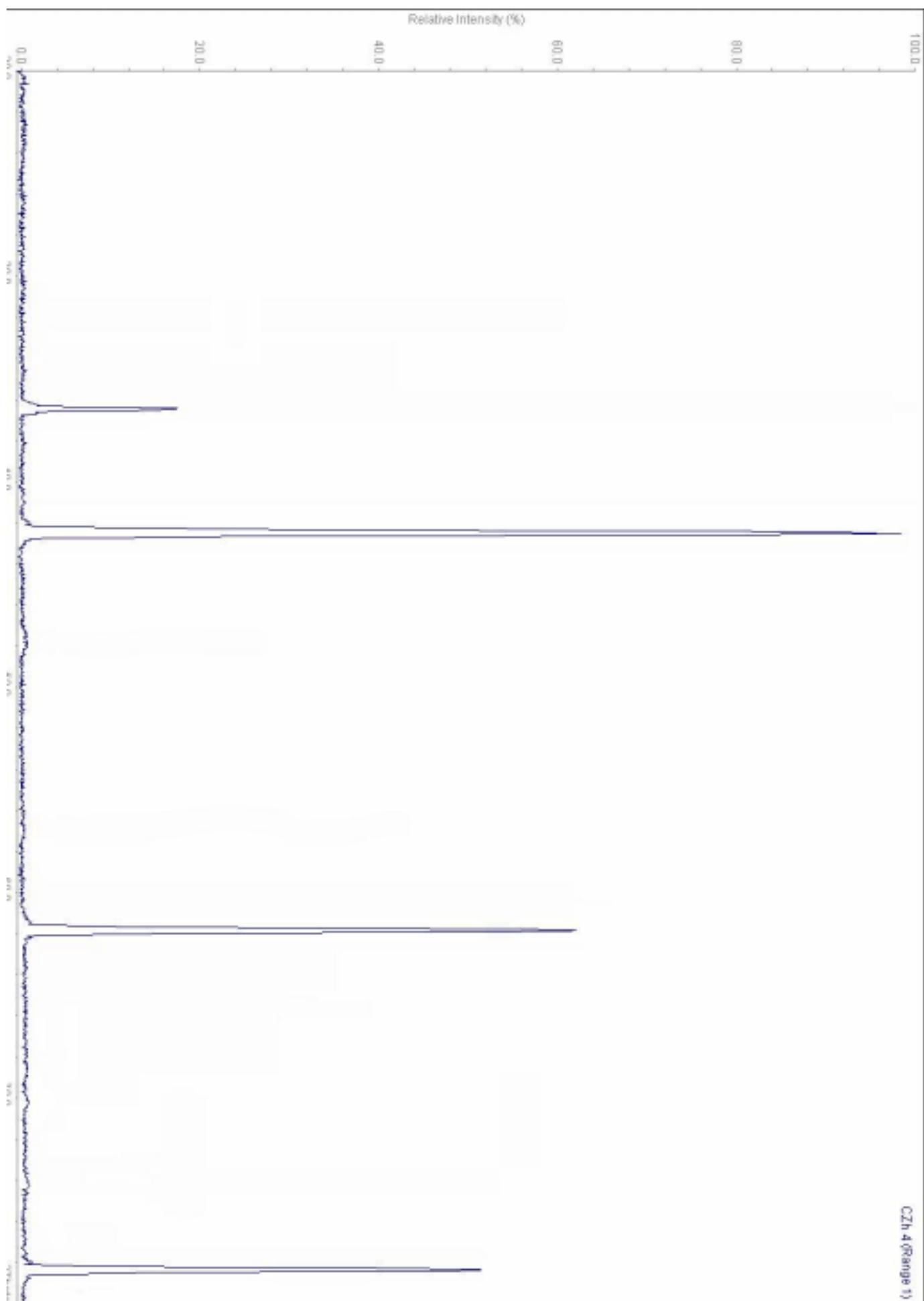
Refined cell parameters : Cell_A : 4.2581(4) Cell_Volume: 77.206(12)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.522	1	1	1	36.520	0.0018	48.7	2.4583	2.4584
2	42.420	2	0	0	42.422	-0.0020	100.0	2.1292	2.1291
3	61.551	2	2	0	61.550	0.0011	69.0	1.5054	1.5055
4	73.733	3	1	1	73.737	-0.0044	44.3	1.2839	1.2839
5	77.612	2	2	2	77.608	0.0035	47.0	1.2292	1.2292

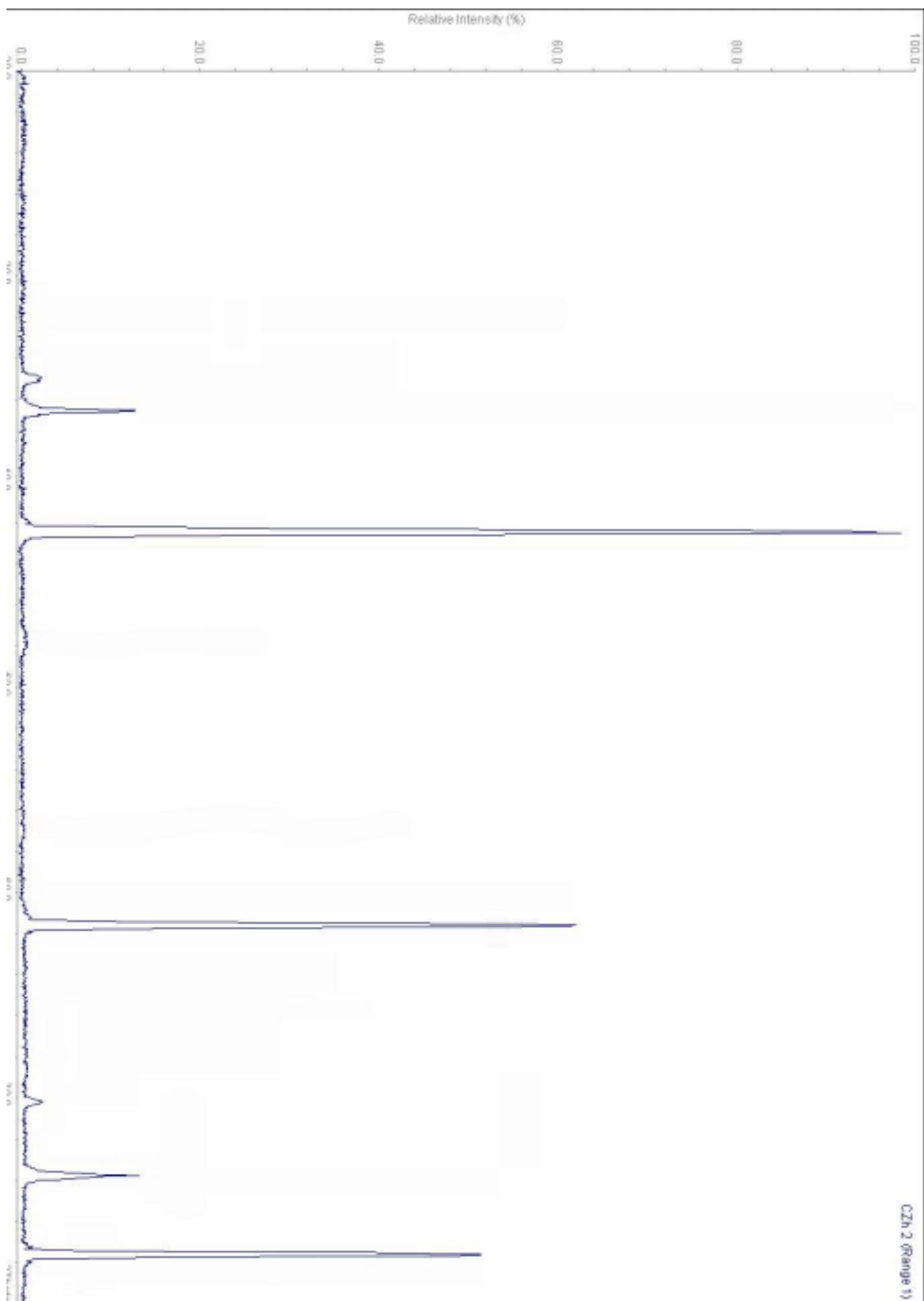
CoO 87,5%, MgO 12,5%.

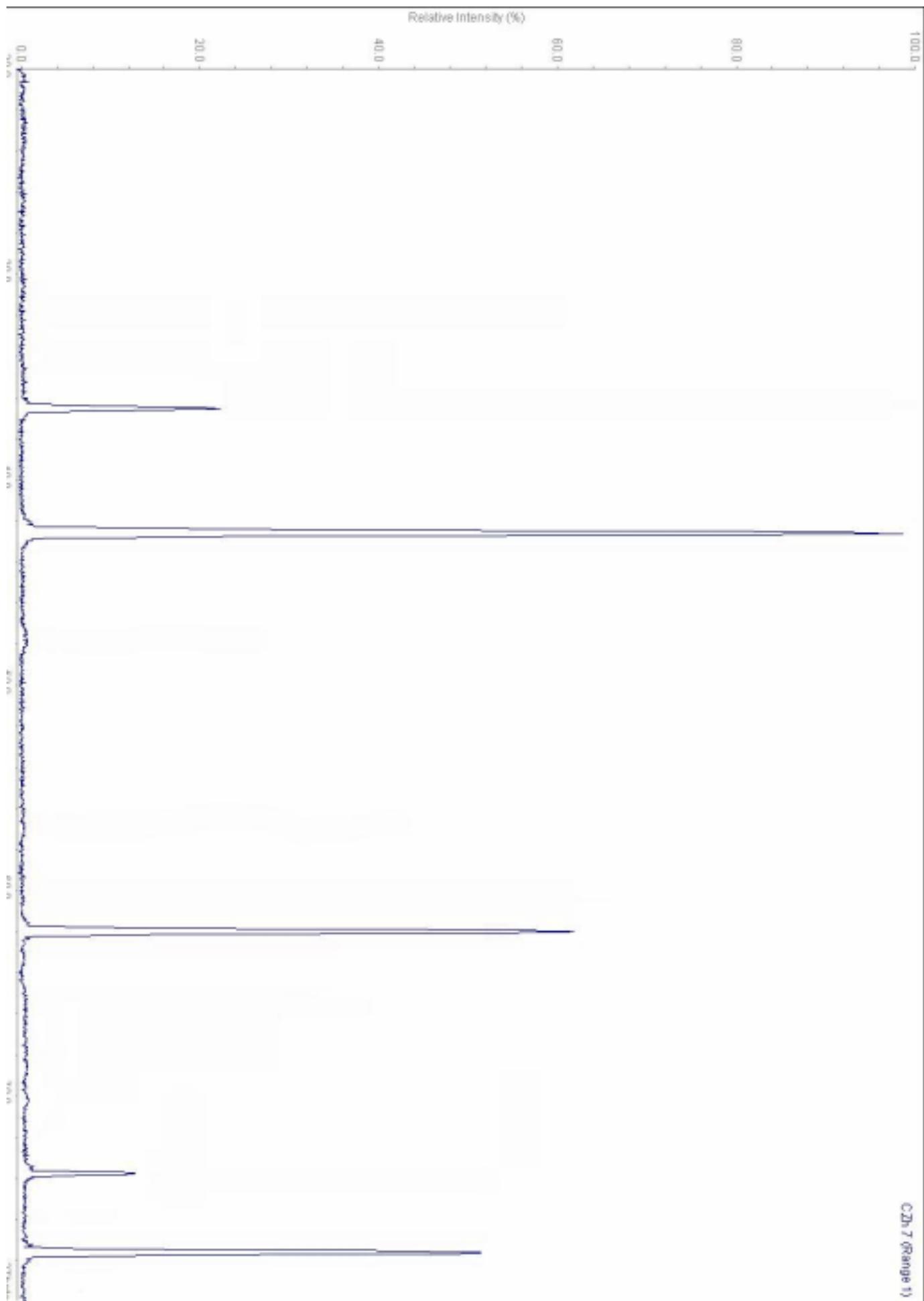
Refined cell parameters : Cell_A : 4.256(23) Cell_Volume: 77.1(7)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	36.398	1	1	1	36.539	-0.1411	48.7	2.4664	2.4572
2	42.457	2	0	0	42.444	0.0127	100.0	2.1274	2.1280
3	61.894	2	2	0	61.584	0.3097	69.0	1.4979	1.5047
4	73.715	3	1	1	73.781	-0.0657	44.3	1.2842	1.2832
5	77.540	2	2	2	77.655	-0.1150	46.9	1.2301	1.2286

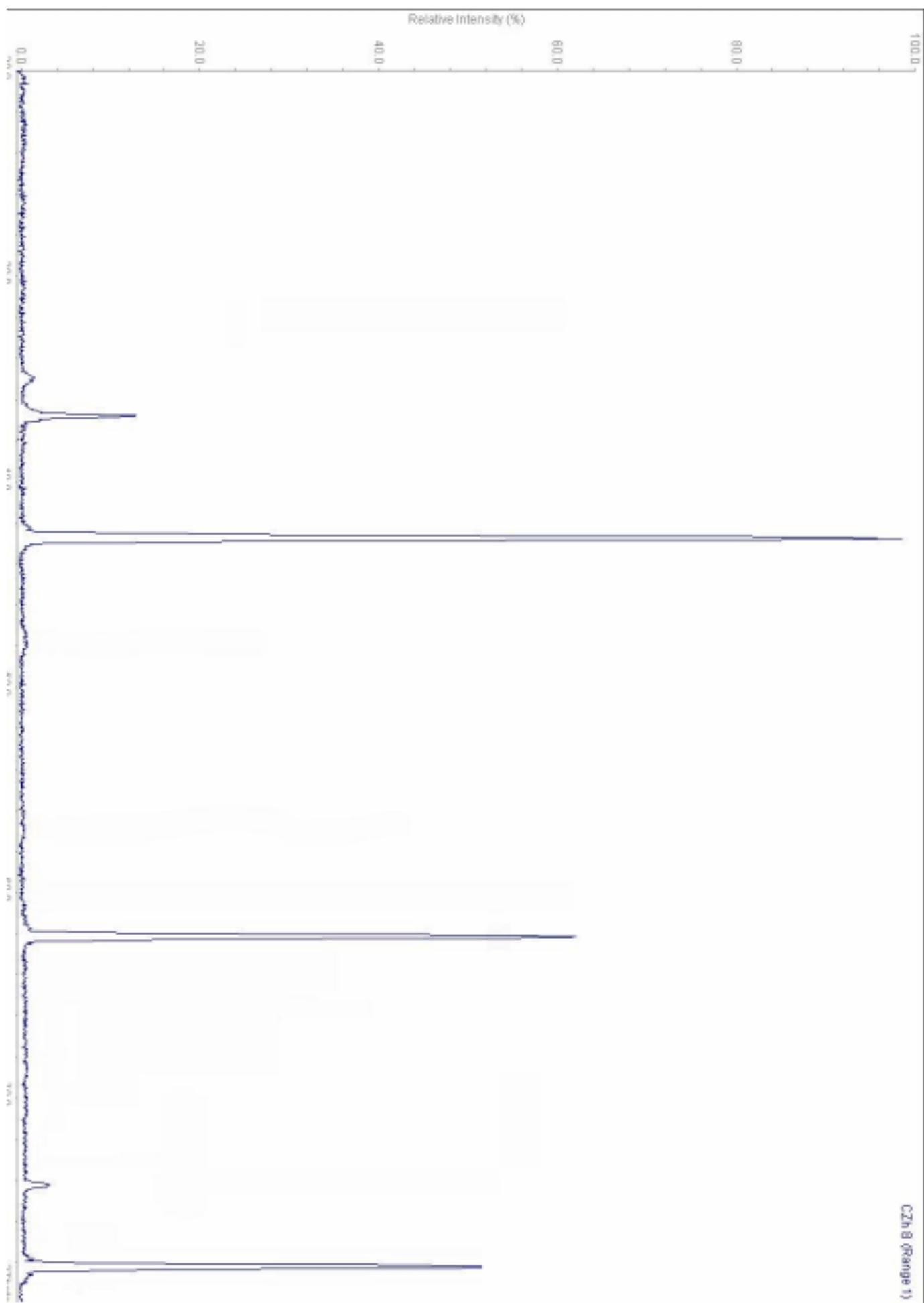
CoO 50,0%, Al₂O₃ 50,0%.

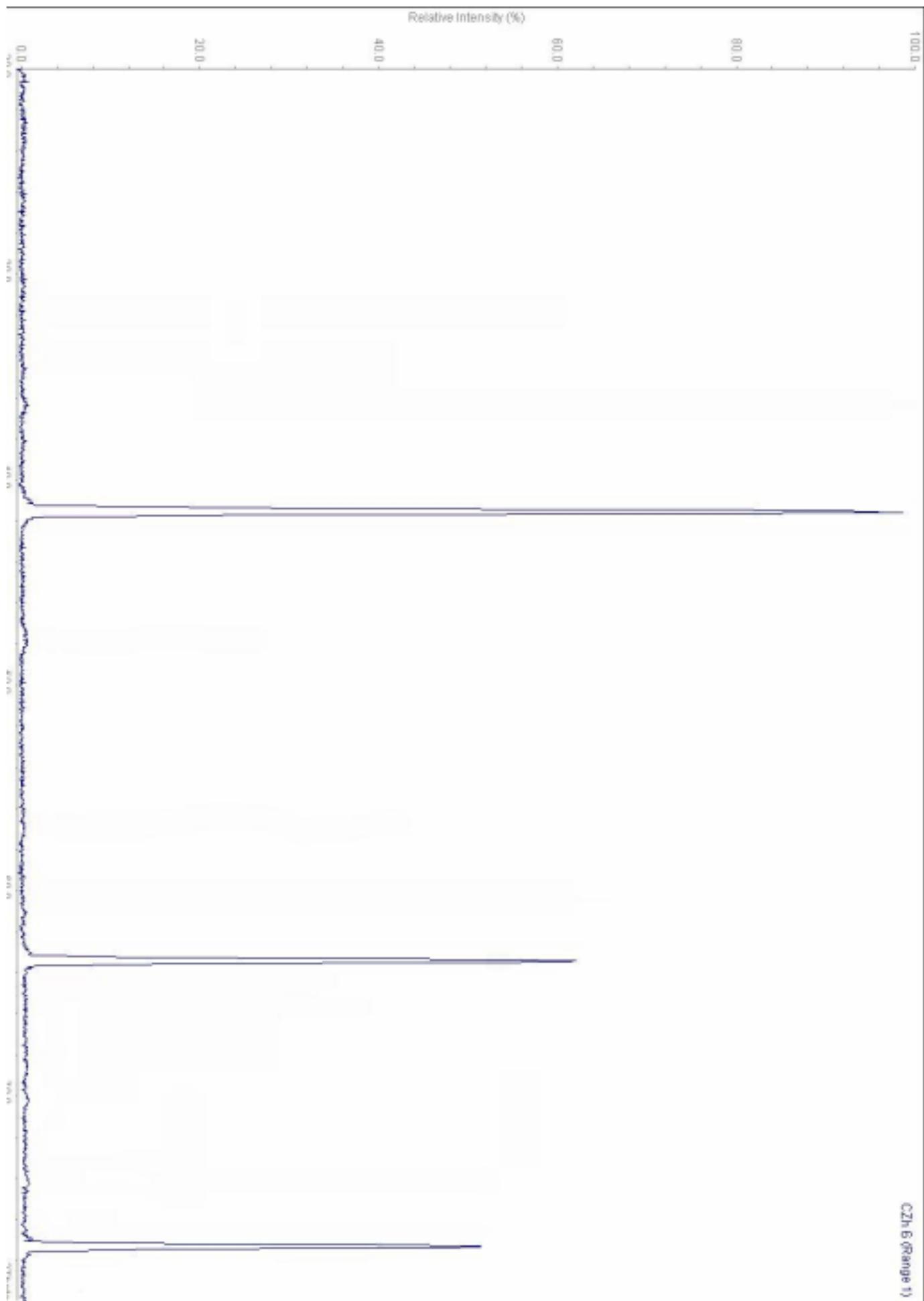
Refined cell parameters : Cell_A : 8.104001(8) Cell_Volume: 532.2289(9)									
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.952	1	1	1	18.952	0.0000	8.0	4.6788	4.6788
2	31.191	2	2	0	31.191	-0.0003	65.0	2.8652	2.8652
3	36.752	3	1	1	36.752	0.0001	100.0	2.4434	2.4434
4	38.449	2	2	2	38.449	0.0002	2.0	2.3394	2.3394
5	44.693	4	0	0	44.693	0.0000	14.0	2.0260	2.0260
6	48.953	3	3	1	48.953	-0.0001	4.0	1.8592	1.8592
7	55.505	4	2	2	55.505	-0.0004	13.0	1.6542	1.6542
8	59.195	5	1	1	59.195	0.0001	27.0	1.5596	1.5596
9	65.054	4	4	0	65.054	0.0005	33.0	1.4326	1.4326
10	73.906	6	2	0	73.906	0.0000	4.0	1.2814	1.2814
11	77.114	5	3	3	77.114	-0.0004	5.0	1.2359	1.2358

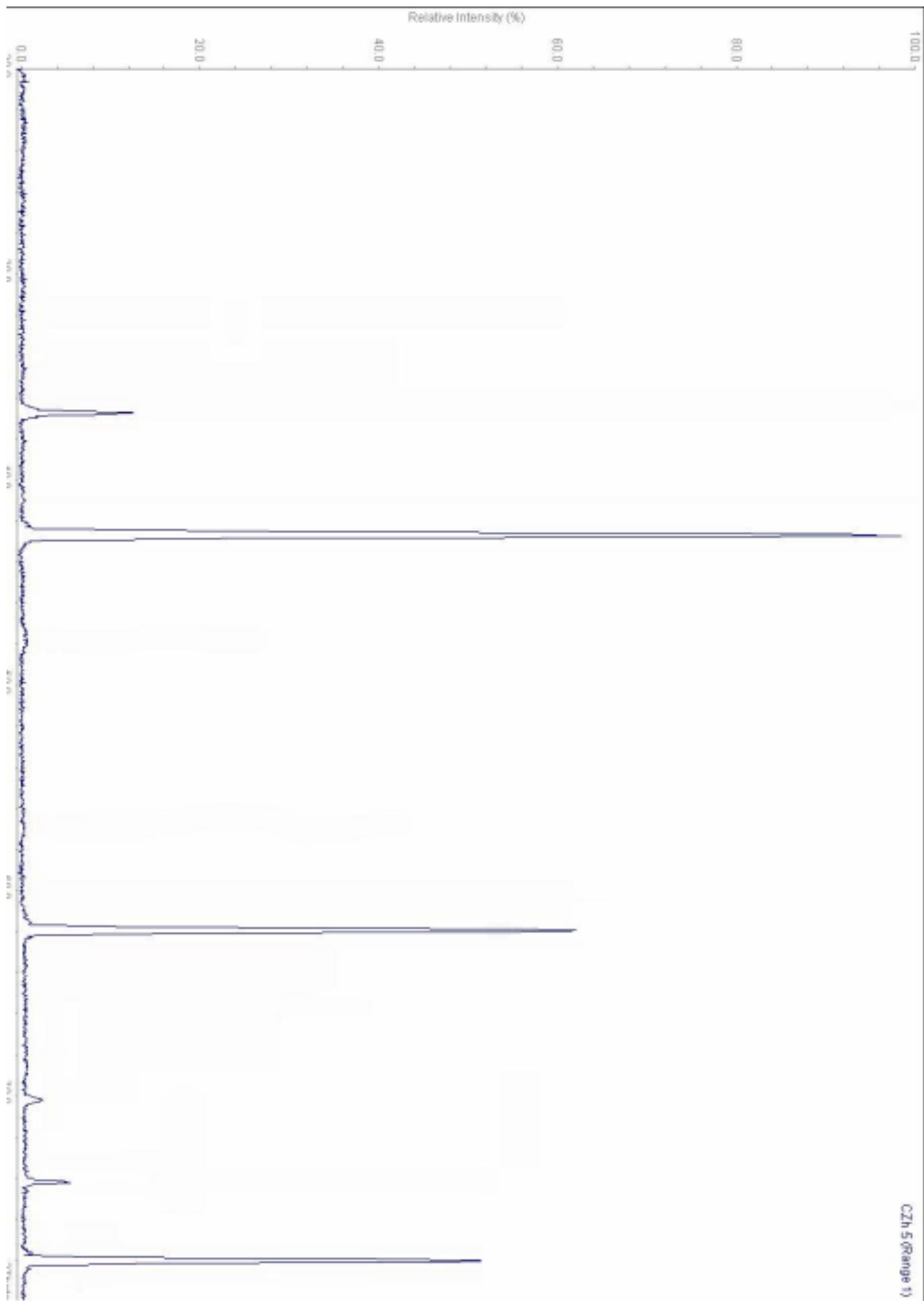


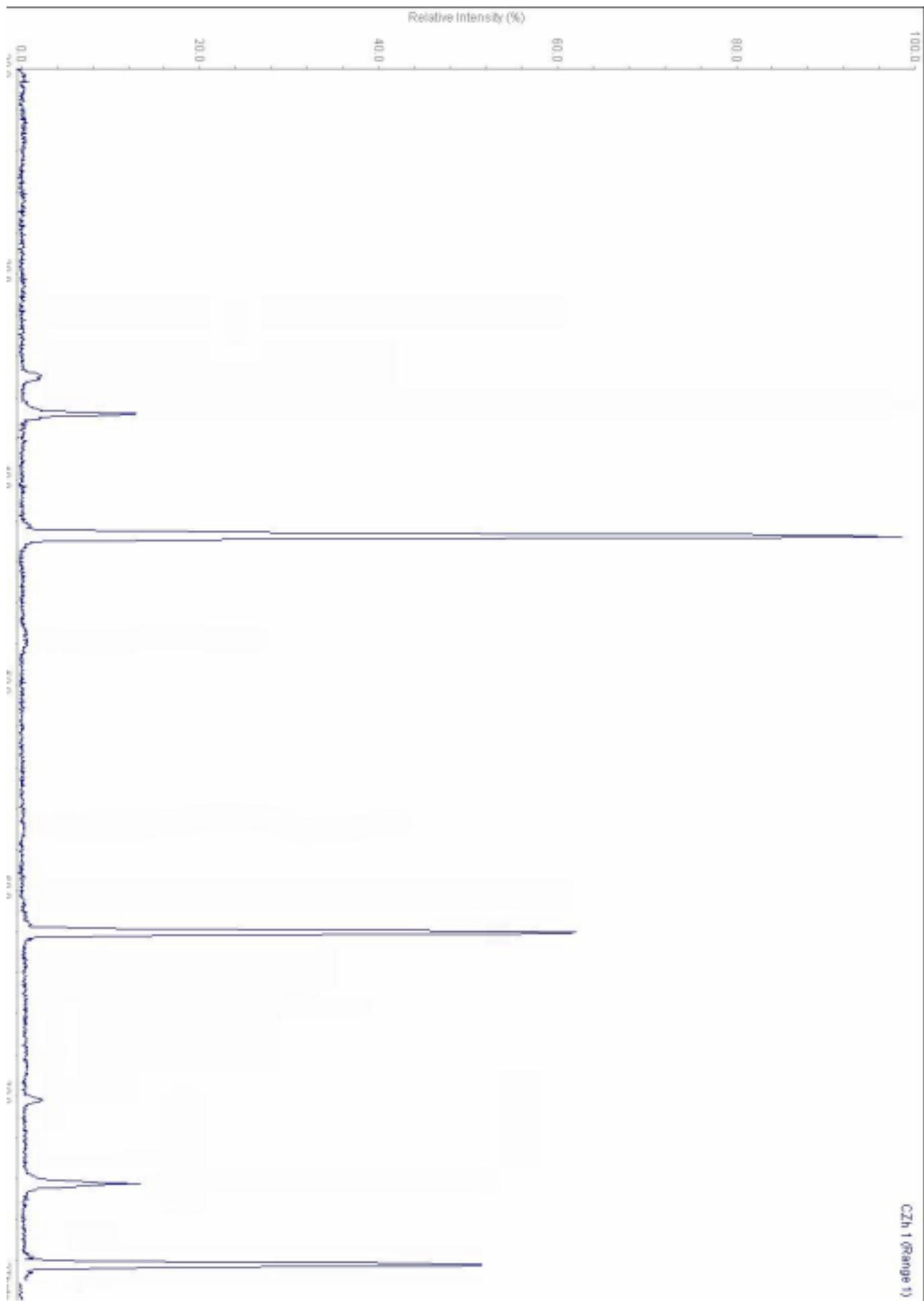












CZn 1 (Range 1)